

- 1 -

## MINIATURISIERTE ANREICHERUNGSVORRICHTUNG

Die Erfindung betrifft eine miniaturisierte Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen bzw. Atomen, 5 insbesondere für einen Miniatur-Gaschromatographen, und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen miniaturisierten Vorrichtung. Darüber hinaus betrifft sie auch die Verwendung nanoskaliger Partikel, Röhren und/oder Fasern zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen bzw. Atomen zu Analyse- 10 zwecken.

Zur Absenkung der Nachweisgrenze von Analyse-Geräten, insbesondere für die Gasanalytik, wird häufig eine Probenanreicherung am Eingang des Analyse-Systems durchgeführt. Mit Hilfe 15 einer solchen Probenanreicherung kann die Nachweisgrenze um zwei bis drei Größenordnungen herabgesetzt werden. Dies wird in der klassischen Analytik beispielsweise mit sogenannten "Tenax"-Röhrchen erzielt. Diese enthalten ein organisches Polymer als Adsorbens zur Anreicherung organischer Verbindungen. Auch andere Substanzen, z.B. Zeolithe, werden zu diesem 20 Zweck eingesetzt. Die genannten Füllstoffe bestehen aus Partikeln mit einer stark porösen Oberflächentopologie. Dadurch weisen sie gegenüber Partikeln mit homogener Oberflächenstruktur eine stark vergrößerte spezifische Oberfläche ( $m^2/g$ ) 25 auf und besitzen eine hohe Speicherkapazität für gasförmige Substanzen. Auf diese Weise wird die Adsorption von Gasmolekülen an Oberflächen für die Probenanreicherung nutzbar gemacht.

30 Die verfügbaren Röhrchen sind relativ voluminös und daher mit dem Gesamtkonzept eines miniaturisierten Analysesystems nicht vereinbar. Darüber hinaus ist das Einbringen der Adsorbenzien

- 2 -

in solche Röhrchen mit den Verfahren der Mikrosystemtechnik nicht möglich.

Aus der US 6,004,450 ist ein Verfahren zur Herstellung einer  
5 porösen Siliziummembran in einem Siliziumsubstrat in Mikrosy-  
stemtechnik bekannt. Die poröse Siliziummembran kann zur An-  
reicherung von Probenmaterial herangezogen werden. Nachteilig  
an diesem Verfahren ist, daß es lediglich in dem verwendeten  
Substrat Silizium eine poröse Struktur erzeugt und daher kei-  
10 ne Einstellung der Oberflächenenergie durch Wahl anderer Ma-  
terialien oder Materialkombinationen ermöglicht. Des weiteren  
ist eine anschließende homogene Beschichtung der porösen Si-  
lizium-Strukturen, insbesondere in der vertikalen Orientie-  
rung, nicht möglich.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Vorrichtung  
zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe eine wirksame Pro-  
benanreicherung bei miniaturisierten Analysengeräten, insbe-  
sondere Miniatur-Gaschromatographen, ermöglicht wird, die mit  
20 Verfahren der Mikrosystemtechnik leicht herstellbar ist, ei-  
nen geringen Energiebedarf hat und die oben beschriebenen  
Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Darüber  
hinaus ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfah-  
ren zur Herstellung einer solchen Vorrichtung zur Verfügung  
25 zu stellen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe erfolgt durch eine  
Vorrichtung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1  
sowie ein Verfahren gemäß Anspruch 17:

30

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Speicherung und/oder An-  
reicherung von Molekülen und/oder Atomen weist eine Kammer

- 3 -

mit einem Füllmaterial auf, das aus Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Kohlenstoff-Nanofasern besteht oder diese enthält.

Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes) sind als solche be-

5 kannt (s. bspw. H. Hoffschulz, 2000, „Anwendungsperspektiven von Kohlenstoff-Nanoröhren“, Physikalische Blätter 56, 53-

56). Es handelt sich hierbei um erst vor einigen Jahren entdeckte Kohlenstoffmodifikationen, die eine röhrenförmige Ge-

stalt aufweisen. Kohlenstoff-Nanoröhren gehören zu den na-

10 noskaligen bzw. nanokristallinen Feststoffen. Hierzu zählen

auch die sogenannten Fullerene (z.B. das "Buckminster"-

Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen), die im wesentlichen ku-

gelförmige Kohlenstoffverbindungen darstellen. Diese Fest-

stoffe zeichnen sich durch Abmessungen (z.B. Durchmesser)

15 aus, die im Nanometerbereich (0,1 - 1000 nm) liegen. So wei-

sen Kohlenstoff-Nanoröhren Durchmesser von beispielsweise 0,5 bis 100 nm auf. Hierbei kann zwischen einschichtigen (single wall nanotubes, SWNT) und mehrschichtigen (multi wall nanotubes, MWNT) Kohlenstoff-Nanoröhren unterschieden werden. SWNT

20 können Durchmesser von beispielsweise 0,5-1,5 nm aufweisen, MWNT besitzen dagegen meist größere Durchmesser von bei-

spielsweise 2-20 nm. Die Länge der Röhren kann dabei stark variieren. Längen von etwa 0,5 nm bis zu mehreren Mikrometern

sind bislang erhältlich. Kohlenstoff-Nanofasern sind Stapel

25 aus kleinen Graphitlagen, die ebenfalls eine hohe Speicherkapazität aufweisen.

Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich beispielsweise durch plas-

magestützte chemische Abscheideverfahren (Plasma Enhanced

30 Chemical Vapor Deposition, PECVD) herstellen. Die plasmage-

stützte Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren ist aus ver-

schiedenen Veröffentlichungen bekannt (s. bspw. Z.F. Ren et

- 4 -

al., 1998, „Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass“, SCIENCE 282, 1105-1107; M. Chhowalla et al., 2001, „Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition“, Journal of Applied Physics 90, 5308-5317; US 2002/0004136 (US 6,361,861)). Die Veröffentlichungen, deren Offenbarung durch Inbezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird, beschreiben die Abscheidung von vertikal ausgerichteten Nanoröhren auf Substraten wie Graphit, Glas und Silizium, wobei in der Regel Metall-Katalysatoren verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist mit Verfahren der Mikrosystemtechnik vergleichsweise leicht herstellbar. Solche Verfahren sind dem Fachmann auf diesem Gebiet gut bekannt und umfassen beispielsweise Strukturierungsverfahren (Lithographieverfahren wie z.B. die Röntgen-Tiefen-Lithographie und UV-Lithographie, Excimerlaser-Strukturierung, mechanische Mikrofertigung, LIGA-Technik), Dünnschichttechniken, Dotierungen, Ätztechniken (Naßchemische Ätzverfahren wie z.B. Tauchätzung und Sprühätzung; Trockenätzverfahren wie die Plasmaätzung, reaktive Ionenätzung (RIE) und die Ionenstrahlätzung) und auch die bereits erwähnte PECVD. Die Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Kohlenstoff-Nanofasern können direkt auf einem geeigneten Substrat bzw. Träger (beispielsweise einer Siliziumscheibe) aufgebracht werden. Sie weisen eine große spezifische Oberfläche auf und adsorbieren beispielsweise Gasmoleküle. Die Eigenschaften der Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Kohlenstoff-Nanofasern können durch Vorsehen entsprechender Abscheideparameter bei der PECVD beeinflußt werden, so daß insbesondere die Oberflächenenergie des Füllmaterials gezielt einstellbar ist.

- 5 -

Die erfindungsgemäße miniaturisierte Vorrichtung besitzt eine sehr geringe Wärmekapazität. Dadurch können Analysensysteme realisiert werden, die für die Probenanreicherung gegebenenfalls mit einem geringen Energiebedarf gekühlt und zur Desorption der Probenmoleküle mit einem geringen Energiebedarf aufgeheizt werden können. Dies ist insbesondere für transpor-table-Analysengeräte wichtig; da es hier auf einen geringen Energiebedarf ankommt.

10

Bevorzugt ist das Füllmaterial der erfindungsgemäßen Vorrich-tung porös. Es ist allerdings auch möglich, beispielsweise in das Innere der Kohlenstoff-Nanoröhren Substanzen (z.B. Metall-e) einzubringen, um beispielsweise die Adsorptionseigen-schaften gezielt einzustellen.

Die Kammer der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist bevorzugt auf einem Träger bzw. Substrat angeordnet. Dieser Träger kann beispielsweise aus Glas oder Metall sein, ist aber bevorzugt 20 eine Siliziumscheibe (Si-Wafer).

Die Kammer kann unmittelbar auf der Oberfläche bzw. einem Teil der Oberfläche des Trägers realisiert sein. Es ist aber auch möglich, die Kammer in eine Oberfläche des Trägers ver-senkt anzuordnen. Hierzu können beispielsweise in einem Si-Wafer kanalartige Strukturen vorgeformt werden, an deren Grund eine Schicht aus Kohlenstoff-Nanoröhren aufgebaut wird. Auf diese Weise ist eine besonders platzsparende Ausführungs-form der erfindungsgemäßen Vorrichtung herstellbar.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Füllmaterial mit mindestens einer Schicht aus amor-

- 6 -

phem Kohlenstoff abgedeckt. Auf diese Weise kann die Kammer in einfacher Weise gebildet werden. Die Wände der Kammer mit dem Füllmaterial werden bei dieser Ausführungsform von dem Träger und der Schicht aus amorphem Kohlenstoff gebildet. Die 5 Schicht aus amorphem Kohlenstoff kann ebenfalls auf einfache Weise durch plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) gebildet werden.

Unter einem amorphen Material wird ein Stoff verstanden, bei 10 dem die Atome keine geordneten Strukturen, sondern ganz unregelmäßige Muster bilden. Regelmäßig strukturierte Materialien werden dagegen als Kristalle bezeichnet. Die Schicht aus amorphem Kohlenstoff besteht daher aus Kohlenstoffatomen, die 15 keine geordnete Struktur, wie z.B. die Kohlenstoff-Nanoröhren, ausbilden.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist eine Heizeinrichtung vorgesehen, die bevorzugt an einer Seite bzw. auf einer Oberfläche des Trägers angeordnet ist, die der Seite bzw. 20 Oberfläche des Trägers mit der Kammer gegenüberliegt. Die Heizeinrichtung kann beispielsweise eine Widerstandsheizung in Dickschicht- oder Dünnschicht-Technologie sein. Die Heizeinrichtung wird vorgesehen, um eine gezielte Freisetzung adsorbiert Moleküle oder Atome zu ermöglichen. Die Heizeinrichtung kann auch in den Träger versenkt angeordnet sein. 25

In einer weiteren Ausführungsform ist eine Kühleinrichtung vorgesehen. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein Peltier-Element handeln. Bevorzugt ist die Kühleinrichtung der 30 Oberfläche des Trägers mit der Kammer gegenüberliegend angeordnet. Besonders bevorzugt ist die Kühleinrichtung in einer Ausnehmung des Trägers angeordnet, so daß die Kühleinrichtung

- 7 -

von der Kammer nur durch einen vergleichsweise dünnwandigen Bereich des Trägers getrennt ist. Auf diese Weise ist eine effiziente Kühlung bei gleichzeitig geringem Energiebedarf möglich. Die Kühleinrichtung kann entweder alternativ zur  
5 Heizeinrichtung oder auch zusätzlich vorgesehen sein. Eine Kühlung kann vorteilhaft sein, um die Adsorption von Probenmolekülen zu verbessern bzw. zu erleichtern.

Die Kammer der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist bevorzugt  
10 kanalartig ausgebildet. Weiterhin bevorzugt weist die Kammer einen Eingang und einen Ausgang für die Zu- und Abfuhr eines Fluids, beispielsweise einer Probe der zu untersuchenden Moleküle oder Atome, auf. Dadurch kann ein Fluidstrom, beispielsweise ein Gasstrom mit zu untersuchenden Gasmolekülen,  
15 durch die Kammer mit dem Füllmaterial geleitet werden. Dadurch ist die Beladung des Füllmaterials mit Probenmolekülen besonders erleichtert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der  
20 Ausgang mit dem Eingang einer Trennsäule verbindbar. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäße Vorrichtung unmittelbar an eine ebenfalls in Mikrosystemtechnik realisierte Trennsäule, wie sie beispielsweise aus der DE 19726000 oder der DE  
20301231 bekannt sind, anzuschließen. Dies ist beispielsweise  
25 vorteilhaft, um Totvolumina so gering wie möglich zu halten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer miniaturisierten Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen,  
30 insbesondere für einen Miniatur-Gaschromatographen. Bei dem Verfahren wird mindestens eine Schicht aus einem Füllmaterial, das aus nanoskaligen Partikeln, Röhren und/oder Fasern

- 8 -

besteht oder diese enthält, auf einen Träger aufgebracht. Diese mindestens eine Schicht des Füllmaterials wird vorzugsweise mit mindestens einer Schicht aus einem amorphen Material abgedeckt.

5

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich in besonders vorteilhafter Weise eine miniaturisierte Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen oder Atomen, insbesondere für einen Miniatur-Gaschromatographen, herstellen. Zur Herstellung von miniaturisierten Analysesystemen sind entsprechend angepaßte Verfahren erforderlich, um optimale Resultate zu erzielen und nicht nur eine kompakte Bauweise, sondern auch eine hohe Trennschärfe und Analysegenauigkeit zu ermöglichen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist an die Erfordernisse der Mikrosystemtechnik besonders gut angepaßt. Das Füllmaterial besteht aus oder enthält nanoskalige Partikel, Röhren und/oder Fasern. Deren Abmessungen, insbesondere der Durchmesser, liegen im Nanometerbereich ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Zu den nanoskaligen Partikeln gehören beispielsweise Kohlenstoff-Nanoröhren, Kohlenstoff-Nanofasern und die sogenannten Fullerene. Das C-60-Fulleren (ein Fulleren mit 60 C-Atomen), das die Form eines geschlossenen Isokaeders, einem Polyeder mit zwölf pentagonalen und 20 hexagonalen Segmenten, besitzt, weist z.B. einen Durchmesser von etwa 0,7-1 nm auf. Diese Kohlenstoffverbindungen besitzen hohe Speicherkapazität und physikalisch-chemische Beständigkeit.

Bevorzugt wird das Füllmaterial mit einer amorphen Kohlenstoffschicht abgedeckt. Dies ist besonders vorteilhaft, da eine solche Schicht ebenfalls durch plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung durch Einstellen der entsprechenden Verfahrensparameter, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt

- 9 -

werden kann. Es ist daher möglich, sowohl die Füllmaterial-  
schicht(en) als auch die Abdeckschicht(en) in einem Arbeits-  
gang zu fertigen. Bevorzugt werden daher die Schicht(en) aus  
dem Füllmaterial und die Schicht(en) aus dem amorphen Materi-  
5 al mittels PECVD aufgebracht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Bereich auf dem  
Träger, in dem die Schicht des Füllmaterials aufgebracht  
wird, bevorzugt durch eine auf dem Träger aufgebrachte Kata-  
10 lysatorschicht aus einem strukturierten Übergangsmetall vor-  
gegeben. Als Träger wird bevorzugt eine Siliziumscheibe ein-  
gesetzt. Die Bildung von Kohlenstoff-Nanotubes wird durch  
Übergangsmetalle, beispielsweise Eisen, Nickel oder Kobalt,  
katalysiert. Chhowalla et al., 2001, J. Appl. Phys. 90, S.  
15 5308-5317, beschreiben, daß nanoskalige Partikel des Metall-  
katalysators, die durch Sintern einer Metallkatalysator-  
schicht hergestellt wurden, auf dem vom Träger abgewandten  
Ende der wachsenden Nanoröhren "reiten" und dort deren Bil-  
dung katalysieren. Durch Einstellen der Partikelgröße des Me-  
20 tallkatalysators kann beispielsweise der Durchmesser der ge-  
bildeten Nanoröhren, und damit auch deren physikalisch-  
chemische Eigenschaften, gezielt beeinflußt werden. In dem  
Bereich des Trägers bzw. im dem Bereich der Fläche des Trä-  
gers, der/die mit dem Metallkatalysator beschichtet ist,  
25 wächst die Schicht aus Kohlenstoff-Nanoröhren bevorzugt auf.  
Die laterale Ausdehnung des Füllmaterials auf dem Träger kann  
daher dadurch festgelegt werden, daß in dem gewünschten Be-  
reich die Metallkatalysatorschicht aufgebracht wird. Bei dem  
Metallkatalysator kann es sich um Eisen, Nickel oder Kobalt  
30 handeln. Es kommen aber auch andere Übergangsmetalle in Fra-  
ge. Unter einem Übergangsmetall wird hierbei ein Element der  
Gruppen 3-11 nach der IUPAC-Klassifizierung (Elemente mit den

- 10 -

Ordnungszahlen 21-30, 39-48, 71-80, 103-112) sowie die Gruppe der Lanthanoiden (Elemente der Ordnungszahlen 57-70) und Actinoiden (Elemente der Ordnungszahlen 89-102) verstanden.

5 Alternativ ist es aber auch möglich, den Bereich, in dem die Schicht des Füllmaterials aufgebracht wird, mit Hilfe der dem Fachmann auf dem Gebiet der Mikrosystemtechnik bekannten Abhebetechnik (Lift-Off-Technik) zu bestimmen. Hierzu können die Bereiche des Trägers, die kein Füllmaterial aufweisen  
10 sollen, mit einer Opferschicht abgedeckt werden. Geeignete Opferschichtmaterialien (z.B. SiO<sub>2</sub>) sind dem Fachmann bekannt. Die Füllmaterialschicht/Füllmaterialschichten wird/werden zunächst sowohl in den mit der Opferschicht bedeckten als auch in opferschichtfreien Bereichen des Trägers  
15 aufgebracht. Anschließend kann die Opferschicht mit dem darau befindlichen Füllmaterial beispielsweise mittels chemischer Verfahren entfernt werden, so daß das Füllmaterial nur noch in den opferschichtfreien Bereichen erhalten bleibt.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Schicht(en) aus dem Füllmaterial und die Schicht(en) aus dem amorphen Material vorzugsweise so auf dem Träger aufgebracht, daß zwischen dem Träger und der Schicht aus dem amorphen Material ein Kanal gebildet wird, der das Füllmaterial enthält. Bevorzugt werden in den Träger Öffnungen eingebracht, über die der Kanal an die Außenwelt angeschlossen werden kann, um beispielsweise eine Trennsäule oder ein Probenaufgabesystem anzuschließen.  
25

30 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung nanoskaliger Partikel, Röhren und/oder Fasern, insbesondere von Kohlenstoff-Nanotubes, Kohlenstoff-Nanofasern oder Fullerenen, zur Spei-

- 11 -

cherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen zum Zweck der Analyse der Moleküle oder Atome. Dabei handelt es sich bevorzugt um Moleküle bzw. Atome aus einem Fluidstrom, bevorzugt einem Gasstrom.

5

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 Eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.  
10

Fig. 2 Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

15 Fig. 3 Eine dritte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen. Die Vorrichtung ist in Mikrosystemtechnik gefertigt. Auf der Oberfläche eines Siliziumwafers 6 ist eine Schicht 2 eines Füllmaterials mit Kohlenstoff-Nanoröhren mittels PECVD aufgebracht. Die Füllmaterialschicht 2 ist mit einer Schicht 5 aus amorphem Kohlenstoff abgedeckt, so daß eine kanalartige Kammer 1 mit dem Füllmaterial 2 gebildet ist. In den Siliziumwafer 6 sind mit bekannten Verfahren der Mikrosystemtechnik zwei Öffnungen, ein Eingang 3 und ein Ausgang 4, eingebracht. Über eine Verbindung 11 stehen die Öffnungen mit der Kammer 1 in Verbindung. Ein Fluid, beispielsweise ein Gasstrom mit zu analysierenden Gasmolekülen, kann durch den Eingang 3, die Kammer 1 mit dem Füllmaterial 2 und den Ausgang 4 die Vorrichtung durchströmen. Zu untersuchende Probenmoleküle werden

- 12 -

von dem Füllmaterial 2 adsorbiert und angereichert. An der Seite des Trägers 6, die derjenigen mit der Kammer 1 gegenüberliegt, befindet sich eine Heizeinrichtung 7, beispielsweise Dickschicht- oder Dünnschicht-Widerstandselemente. Mit Hilfe der Heizeinrichtung 7 können vom Füllmaterial 2 adsorbierte Moleküle und/oder Atome wieder desorbiert werden. An den Ausgang 4 kann eine Trennsäule angeschlossen sein.

Der Silizium-Wafer 6 weist beispielsweise Abmessungen von 5 x 10 3 mm auf, die Kammer 1 mit dem Füllmaterial 2 ist etwa 3 mm lang und wenige Zehntel mm breit und tief.

Zur Herstellung der Vorrichtung wird beispielsweise zunächst eine Opferschicht aus einem organischen Material in den Bereichen des Trägers 6, einem Si-Wafer, aufgebracht, die die Verbindung 11 bilden sollen. Anschließend werden das Füllmaterial 2 und die Schicht 5 aus amorphem Kohlenstoff mittels PECVD aufgebracht. Von der anderen Seite werden der Eingang 3 und Ausgang 4 durch übliche Verfahren der Mikrosystemtechnik 15 20 in den Si-Wafer 6 strukturiert. Die Opferschicht wird danach entweder verascht oder mit Hilfe von Chemikalien aufgelöst.

Es ist auch möglich, zunächst den Eingang 3 und Ausgang 4 zu strukturieren und dabei eine dünne Si-Schicht (Si-Membran) 25 stehen zu lassen, auf die anschließend die Opferschicht aufgebracht wird. Die Si-Membran und die Opferschicht können dann nach Abscheiden der Schicht des Füllmaterials 2 und der Schicht 5 des amorphen Kohlenstoffs auf chemischem Wege entfernt werden.

:0

Darüber hinaus kann nach Strukturierung des Eingangs 3 und des Ausgangs 4 auch ein Stöpsel aus geeignetem Material so in

- 13 -

die entstandenen Öffnungen auf der Seite mit der zukünftigen Kammer 1 eingeführt werden, daß der Bereich, der die spätere Verbindung 11 bildet, nicht von Füllmaterial 2 bedeckt wird. Nach Herstellung der Kammer 1 mit dem Füllmaterial 2 kann der 5 Stöpsel, beispielsweise auf chemischem Wege, wieder entfernt werden.

Fig. 2 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung, bei der der Kanal 1 in die Oberfläche des Trägers 6 versenkt ist. Hierzu 10 wurde mit üblichen Verfahren (z.B. Ätztechniken) der Mikrosystemtechnik eine entsprechende Vertiefung in den Träger 6, eine Si-Scheibe, strukturiert. Mit Hilfe plasmagestützter chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) wurde das Füllmaterial 2 in der Vertiefung abgelagert. Auf diese Weise ist eine beson- 15 ders platzsparende Ausführungsform herstellbar.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform, bei der eine Kühleinrich- 20 tung 8 vorgesehen ist. Diese ist in einer Ausnehmung 9 ange- bracht, die in dem Träger 6 vorgesehen ist. Dadurch ist die Kühleinrichtung 8 durch einen vergleichsweise dünnwandigen Bereich 10 von dem Füllmaterial 2 in der Kammer 1 getrennt, so daß eine optimale Übertragung der Kälteenergie möglich ist.

- 14 -

PATENTANSPRÜCHE

1. Miniaturisierte Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen, insbesondere für einen Miniatur-Gaschromatographen, gekennzeichnet durch eine Kammer (1) mit einem Füllmaterial (2), das aus Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Kohlenstoff-Nanofasern besteht oder diese enthält.
- 10 2. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllmaterial (2) porös ist.
- 15 3. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (1) auf einem Träger (6) angeordnet ist.
- 20 4. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (1) auf einer Oberfläche des Trägers (6) oder in eine Oberfläche des Trägers (6) versenkt angeordnet ist.
- 25 5. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (6) eine Siliziumscheibe ist.
- 30 6. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllmaterial (2) mit mindestens einer Schicht (5) aus amorphen Kohlenstoff abgedeckt und dadurch die Kammer (1) gebildet ist.

- 15 -

7. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Heizeinrichtung (7) vorgesehen ist.
- 5 8. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizeinrichtung (7) der Oberfläche des Trägers (6) mit der Kammer (1) gegenüberliegend angeordnet ist.
- 10 9. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizeinrichtung (7) eine Widerstandsheizung in Dickschicht- oder Dünn-schicht-Technologie ist.
- 15 10. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kühleinrich-tung (8) vorgesehen ist.
- 20 11. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch ge-kennzeichnet, daß die Kühleinrichtung (8) ein Peltier-Element ist.
- 25 12. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, da-durch gekennzeichnet, daß die Kühleinrichtung (8) der Oberfläche des Trägers (6) mit der Kammer (1) gegenüber- liegend angeordnet ist.
- 30 13. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch ge-kennzeichnet, daß die Kühleinrichtung (8) in einer Aus-nehmung (9) des Trägers (6) angeordnet ist.

- 16 -

14. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (1) kanalartig ausgebildet ist.
- 5 15. Miniaturisierte Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer (1) einen Eingang (3) und einen Ausgang (4) für die Zu- und Abfuhr einer Probe der Moleküle oder Atome aufweist.
- 10 16. Miniaturisierte Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgang (4) mit dem Eingang einer Trennsäule (12) verbindbar ist.
- 15 17. Verfahren zur Herstellung einer miniaturisierten Vorrichtung zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen, insbesondere für einen Miniatur-Gaschromatographen, gekennzeichnet durch die Schritte
  - a) Aufbringen mindestens einer Schicht aus einem Füllmaterial, das aus nanoskaligen Partikeln, Röhren und/oder Fasern besteht oder diese enthält, auf einen Träger
  - b) Abdecken der mindestens einen Schicht des Füllmaterials mit mindestens einer Schicht aus einem amorphen Material.
- 20 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Partikel, Röhren und/oder Fasern Kohlenstoff-Nanoröhren, Kohlenstoff-Nanofasern und/oder Fulleren sind.
- 30 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Material amorpher Kohlenstoff ist.

- 17 -

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem Füllmaterial und die Schicht aus dem amorphen Material durch plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (Plasma Enhanced  
5 Chemical Vapor Deposition, PECVD) aufgebracht wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich auf dem Träger, in dem die Schicht des Füllmaterials aufgebracht wird, durch eine auf dem Träger aufgebrachte Katalysatorschicht aus einem strukturierten Übergangsmetall vorgegeben wird.  
10
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetall Eisen, Nickel oder Kobalt verwendet wird.  
15
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem Füllmaterial und die Schicht aus dem amorphen Material so auf dem Träger aufgebracht werden, daß zwischen dem Träger und der Schicht aus dem amorphen Material ein Kanal gebildet wird, der das Füllmaterial enthält.  
20
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß in den Träger Öffnungen eingebracht werden, über die der Kanal an die Außenwelt angeschlossen werden kann.  
25
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger eine Siliziumscheibe verwendet wird.  
30

- 18 -

26. Verwendung nanoskaliger Partikel, Röhren und/oder Fasern, insbesondere von Kohlenstoff-Nanoröhren, Kohlenstoff-Nanofasern oder Fullerenen, zur Speicherung und/oder Anreicherung von Molekülen und/oder Atomen zum Zweck der Analyse der Moleküle oder Atome.
- 5
27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß Moleküle oder Atome aus einem Fluidstrom, bevorzugt einem Gasstrom, gespeichert und/oder angereichert werden.

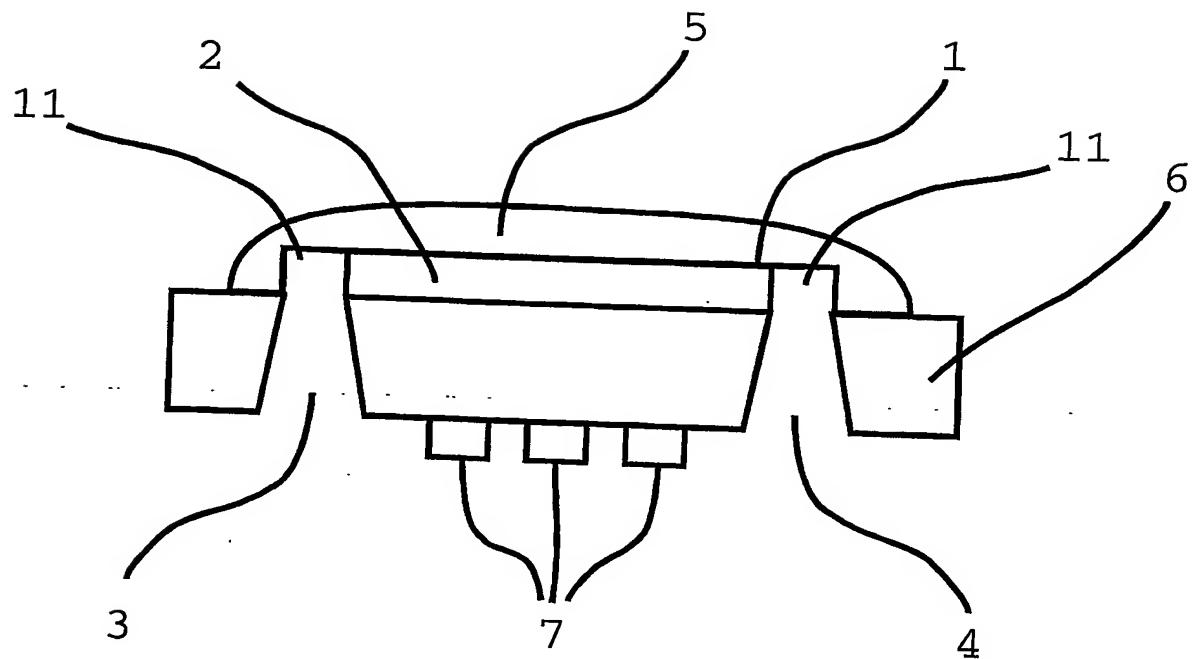


Fig. 1

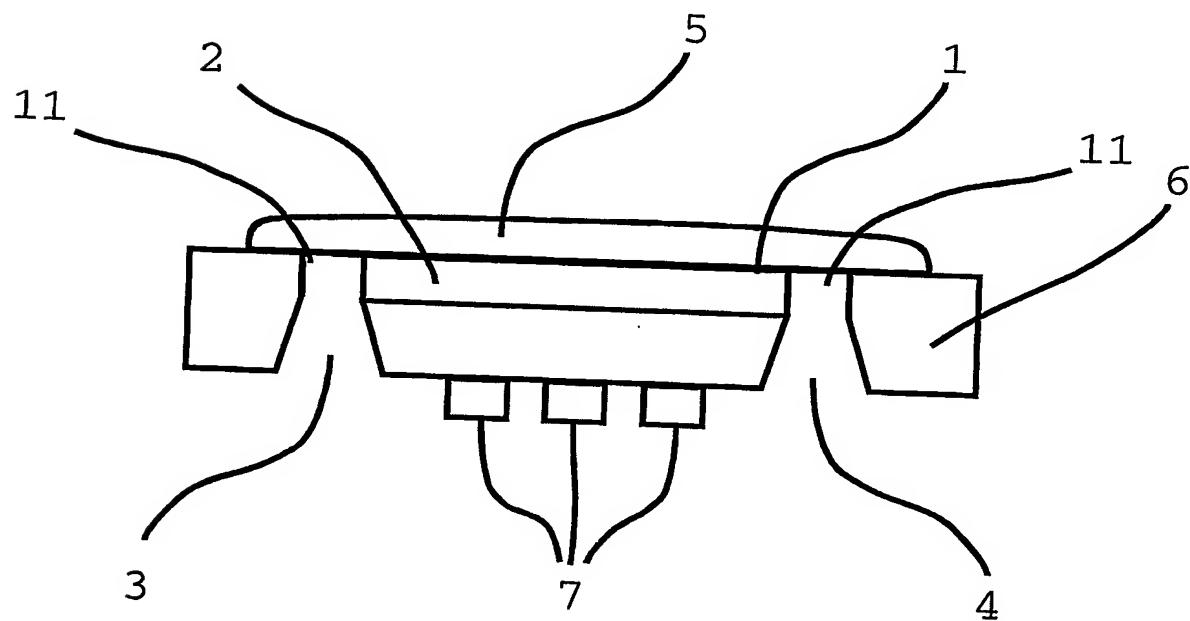


Fig. 2

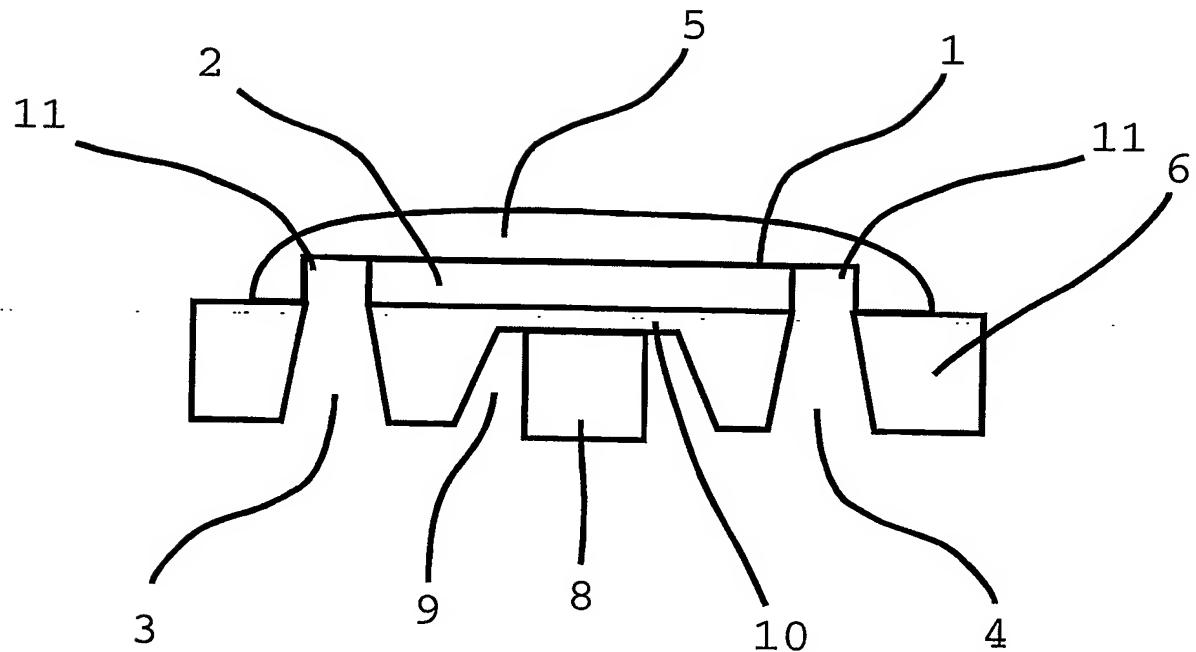


Fig. 3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 G01N30/60 B01L3/00 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 G01N B82B C01B B01L B81B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/119034 A1 (PAK YUKEUN EUGENE ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26)  abstract paragraphs '0002!, '0004!, '0008!, '0013!, '0023!, '0030!, '0031!, '0039!, '0042!, '0043!, '0046! figures 1,3	1-5, 14-16, 26,27
Y	----- -/-	7,8, 10-12, 17,23,24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2004

Date of mailing of the international search report

28/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bravin, M

National Application No

/DE2004/001328

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 03/016901 A (PAK YUKEUN EUGENE ; CHOI WON-BONG (KR); KANG SEONG-HO (KR); SAMSUNG EL) 27 February 2003 (2003-02-27)</p> <p>abstract page 1, line 4 - line 5 page 2, line 21 - line 27 page 3, column 17 - column 25 page 4, line 24 - line 32 page 7, line 20 - line 30 page 8, line 5 - line 23 figures 2a,6</p>	17,18, 25-27
Y		21,22
Y	<p>WILDING PETER ET AL: "Integrated cell isolation and polymerase chain reaction analysis using silicon microfilter chambers"</p> <p>ANALYTICAL BIOCHEMISTRY, ACADEMIC PRESS, SAN DIEGO, CA, US, vol. 257, no. 2, 15 March 1998 (1998-03-15), pages 95-100, XP002188685 ISSN: 0003-2697</p> <p>abstract page 95, column 2, last paragraph page 96, column 2, line 16 - line 18</p>	7,8, 10-12, 17,23,24
Y	<p>WO 02/079514 A (REN ZHIFENG ; FOURKAS JOHN (US); KELLEY SHANA O (US); NAUGHTON MICHAEL) 10 October 2002 (2002-10-10)</p> <p>page 13, line 15 - line 23</p>	21,22
E,X	<p>WO 2004/059298 A (LASS ERIC ; MODI ASHISH (US); AJAYAN PULICKEL (US); KORATKAR NIKHIL (U) 15 July 2004 (2004-07-15)</p> <p>the whole document</p>	1,17,26

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/DE2004/001328

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003119034	A1	26-06-2003	KR CN EP JP	2003050989 A 1427083 A 1340544 A1 2003315349 A		25-06-2003 02-07-2003 03-09-2003 06-11-2003
WO 03016901	A	27-02-2003	KR WO US	2003014997 A 03016901 A1 2003134267 A1		20-02-2003 27-02-2003 17-07-2003
WO 02079514	A	10-10-2002	WO US	02079514 A1 2002172963 A1		10-10-2002 21-11-2002
WO 2004059298	A	15-07-2004	WO	2004059298 A1		15-07-2004

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen  
I/DE2004/001328

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G01N30/60 B01L3/00 C01B31/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 G01N B82B C01B B01L B81B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/119034 A1 (PAK YUKEUN EUGENE ET AL) 26. Juni 2003 (2003-06-26)  Zusammenfassung Absätze '0002!, '0004!, '0008!, '0013!, '0023!, '0030!, '0031!, '0039!, '0042!, '0043!, '0046! Abbildungen 1,3	1-5, 14-16, 26,27
Y	----- -----	7,8, 10-12, 17,23,24

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche  19. Oktober 2004	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  28/10/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bravin, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/016901 A (PAK YUKEUN EUGENE ; CHOI WON-BONG (KR); KANG SEONG-HO (KR); SAMSUNG EL) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 4 – Zeile 5 Seite 2, Zeile 21 – Zeile 27 Seite 3, Spalte 17 – Spalte 25 Seite 4, Zeile 24 – Zeile 32 Seite 7, Zeile 20 – Zeile 30 Seite 8, Zeile 5 – Zeile 23 Abbildungen 2a,6	17,18, 25-27
Y	-----	21,22
Y	WILDING PETER ET AL: "Integrated cell isolation and polymerase chain reaction analysis using silicon microfilter chambers" ANALYTICAL BIOCHEMISTRY, ACADEMIC PRESS, SAN DIEGO, CA, US, Bd. 257, Nr. 2, 15. März 1998 (1998-03-15), Seiten 95-100, XP002188685 ISSN: 0003-2697 Zusammenfassung Seite 95, Spalte 2, letzter Absatz Seite 96, Spalte 2, Zeile 16 – Zeile 18	7,8, 10-12, 17,23,24
Y	WO 02/079514 A (REN ZHIFENG ; FOURKAS JOHN (US); KELLEY SHANA O (US); NAUGHTON MICHAEL) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Seite 13, Zeile 15 – Zeile 23	21,22
E,X	WO 2004/059298 A (LASS ERIC ; MODI ASHISH (US); AJAYAN PULICKEL (US); KORATKAR NIKHIL (U) 15. Juli 2004 (2004-07-15) das ganze Dokument	1,17,26

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

/DE2004/001328

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003119034	A1 26-06-2003	KR CN EP JP	2003050989 A 1427083 A 1340544 A1 2003315349 A	25-06-2003 02-07-2003 03-09-2003 06-11-2003
WO 03016901	A 27-02-2003	KR WO US	2003014997 A 03016901 A1 2003134267 A1	20-02-2003 27-02-2003 17-07-2003
WO 02079514	A 10-10-2002	WO US	02079514 A1 2002172963 A1	10-10-2002 21-11-2002
WO 2004059298	A 15-07-2004	WO	2004059298 A1	15-07-2004